

527,352

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

Rec'd PCT/PTO

09 MAY 2005

(43) 国際公開日
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031297 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 69/00, B32B 27/36, C08G 64/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012314

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 26 日 (26.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-285851 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP
特願2002-295874 2002 年 10 月 9 日 (09.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 博 (NAKANO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社技術センター内 Kanagawa (JP). 伊藤 秀高 (ITO, Hidetaka) [JP/JP]; 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号三菱エンジ

ニアリングプラスチックス株式会社 技術センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号九段勸業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ, EC, EG, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RO, SC, SG, SY, TN, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

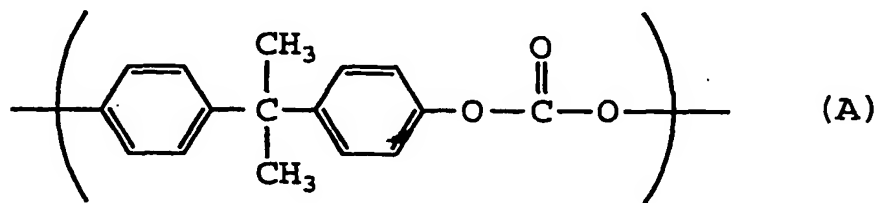
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYCARBONATE-BASED RESIN COMPOSITION FOR EXTRUSION USING SIZING DIE AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: サイジングダイを用いる押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物及び成形体



$$4 < \{ (P a) + (P b) \} < 26 \quad (1)$$

(57) Abstract: A polycarbonate-based resin composition for the extrusion using a sizing die which comprises, as a main component, a polycarbonate which has a main recurring unit represented by the following formula (A): (A), exhibits the proton mole numbers in 1 g of the polycarbonate satisfying the following formula: (1), where (Pa) and (Pb) are represented in the unit of μ mol/g, wherein (Pa) and (Pb) are calculated from respective integrated values for the signal (a) which is detected at $\delta = 7.96 - 8.02$ ppm and the signal (b) which is detected at $\delta = 8.11 - 8.17$ ppm both in a $^1\text{H-NMR}$ spectrum measured by the use of d-chloroform as a solvent, and has a viscosity average molecular weight of 17,000 to 27,000; and a formed article extruded from the resin composition by the use of a sizing die. The above polycarbonate-based resin composition combines good mechanical properties and the like and good processability, and is suitable for the extrusion by means of a sizing die.

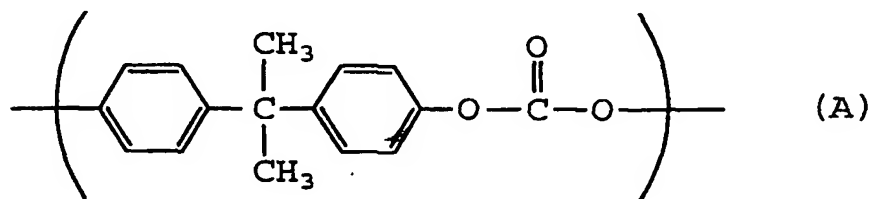
[続葉有]

WO 2004/031297 A1



(57) 要約:

主たる繰り返し単位が下記式 (A) で表され、重クロロホルムを溶媒として測定される¹H-NMRスペクトルの $\delta = 7.96 \sim 8.02$ ppmに検出されるシグナル (a) 及び $\delta = 8.11 \sim 8.17$ ppmに検出されるシグナル (b) の各々の積分値から算出されるポリカーボネート 1 g 中のプロトンモル数 (P a) 及び (P b) が、下記式 (1) を満たし、粘度平均分子量が 17,000 \sim 27,000 であるポリカーボネートを主たる成分とするサイジングダイを用いる押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物及びそれを用いたサイジングダイを用いて押出成形してなる成形体。



$$4 < \{ (P a) + (P b) \} < 26 \quad (1)$$

(但し、(P a) 及び (P b) の単位は μ モル/g)

上記ポリカーボネート樹脂組成物は良好な機械的特性等を有し、且つ成形性が良好でサイジングダイを用いた押出成形に適する。

明 細 書

サイジングダイを用いる押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物及び成形体

技術分野

本発明は、サイジングダイを用いる押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物及び該樹脂組成物をサイジングダイを用いて押出成形して得られる成形体に関し、更に詳しくは、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中に特定のシグナルの積分値を有し、成形性が良好で、且つ成形機の負荷が少なく、色相及び衝撃強度に優れた、サイジングダイを用いた押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物及び成形体に関する。

背景技術

ポリカーボネートは、耐熱性、機械的特性、寸法安定性及び透明性等に優れた樹脂として種々の分野で用いられている。ところで、従来の一般的なポリカーボネートは、直鎖状の分子構造を有している。この様な分子構造を有するポリカーボネートは、押出し成形時、特に押出機から吐出された熔融樹脂を所望の形状を付与しながら冷却させる機能を有するサイジングダイを用いた押出成形時に、ドローダウンが大きくなる等、熔融張力不足となる傾向がある。このドローダウン性等の熔融特性を改良するために、ポリカーボネートの分子量を上げると、押出成形時の熔融粘度が高くなりすぎて、押出機の負荷が過大となり、生産性が上がらない等の難点があり、改良が望まれていた。

ポリカーボネートのドローダウン性等の熔融特性を改良させる方法として、界面重合法で、2, 2-ビス(4-ヒドロキシジフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」又は「BPA」と略称する。)とともに、分岐化剤として、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシシルフェニル)エタン(THPE)、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン等の多官能化合物を

使用して、ポリカーボネートを分岐化させる方法が知られている（例えば、特公昭44-17149号公報、特公昭47-2918号公報、特開平2-55725号公報、特開平4-89824号公報等）。ところが、ダイにより複雑な形状を与える異形押出成形（例えばツインウォール成形等）を安定して行うのに十分な熔融特性を有する分岐化ポリカーボネートを得るには、多量の多官能化合物を共重合する必要がある、多官能化合物による、製品ポリカーボネートの着色、製造ラインの汚染、コスト上昇等の問題があった。

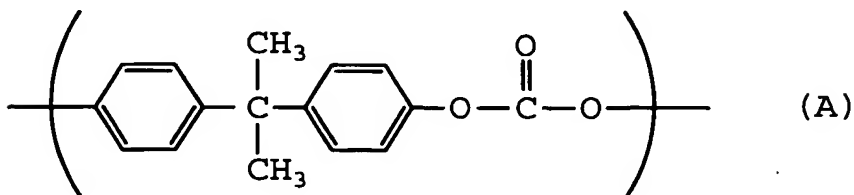
これらの問題点を解決するために、炭酸ジエステルと芳香族ジヒドロキシ化合物とを用いたエステル交換法においても、種々の試みがなされているが（例えば、特開平4-89824号公報、特開平6-136112号公報、特公平7-37517号公報、特公平7-116285号公報等）、分岐化剤が高温で分解等を起こして、分岐の効果が現れず、さらに熔融成形時に着色を引き起こしたりして、満足のいくものが得られていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、ポリカーボネート本来の機械的特性、透明性を有し、且つ成形性が良好で、パイプや、ツインウォール等の異形押出成形体等のサイジングダイを用いた押出成形に適し、色相に優れるポリカーボネート系樹脂組成物及び該ポリカーボネート系樹脂組成物からサイジングダイを用いて押出成形された成形体を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、主たる繰返し単位が下記式（A）で表され、重クロロホルムを溶媒として測定される¹H-NMRスペクトルの $\delta = 7.96 \sim 8.02$ ppmに検出されるシグナル（a）及び $\delta = 8.11 \sim 8.17$ ppmに検出されるシグナル（b）の各々の積分値から算出されるポリカーボネート1 g中のプロトンモル数（P a）及び（P b）が、下記式（1）を満たし、粘度平均分子量が17000～27000であるポリカーボネートを主たる成分とするポリカーボネート系樹脂組成

物は、サイジングダイを用いた押出成形に適していること、及び該樹脂組成物は、サイジングダイを用いた押出成形時の成形性が良好で、該組成物からなる成形体は耐衝撃性、機械的強度、耐熱性及び色相に優れていることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。



$$4 < \{ (P a) + (P b) \} < 26 \quad (1)$$

(但し、(P a) 及び (P b) の単位は μ モル/g)

本発明の好ましい態様として、前記ポリカーボネートが、重クロロホルムを溶媒として測定される $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中の $\delta = 10.35 \sim 10.50$ ppm に検出されるシグナル (c) の積分値から算出されるポリカーボネート 1 g 中のプロトンモル数 (P c) と前記 (P a) との比 (P c) / (P a) が下記式 (2) を満たし、且つ前記 (P a) と前記 (P b) との比 (P a) / (P b) が下記式 (3) を満たす上記ポリカーボネート系樹脂組成物；前記 (P b) 及び前記 (P c) が下記式 (4) の関係にある上記ポリカーボネート系樹脂組成物が提供される。

$$0 \leq (P c) / (P a) < 0.5 \quad (2)$$

$$0.5 < (P a) / (P b) < 3 \quad (3)$$

$$0.70 < (P b) / \{ (P b) + (P c) \} < 0.96 \quad (4)$$

(但し、(P a)、(P b) 及び (P c) の単位は μ モル/g)

また、前記ポリカーボネートは、エステル交換反応法によって得られた、即ち、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを重合触媒の存在下でエステル交換させて得られたポリカーボネートであるのが好ましく、さらに離型剤を含有する組成物であることがさらに好ましい。

また、本発明の他の態様として、上記ポリカーボネート樹脂組成物を、サイジングダイを用いて押出成形してなる成形体；およびツインウォール成形体又は3層以上のウォールを有する成形体である前記成形体；さらには成形体の表面の少なくとも一部に、被覆層を有してなる成形体、或いは他の樹脂組成物と共押出法により積層一体化されてなる成形体に関する。

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明で使用されるポリカーボネートは、重クロロホルムを溶媒として測定される ^1H -NMRスペクトルの $\delta = 7.96 \sim 8.02 \text{ ppm}$ に検出されるシグナル(a)の積分値の合計から計算されるポリカーボネート1g中のプロトンモル数(Pa)と、 $\delta = 8.11 \sim 8.17 \text{ ppm}$ のシグナル(b)の積分値の合計から計算されるポリカーボネート1g中のプロトンモル数(Pb)が、下記式(1)で示される範囲であり、

$$4 < \{ (Pa) + (Pb) \} < 26 \quad (1)$$

好ましくは下記式(5)で示される範囲であり、さらに好ましくは下記式(6)で示される範囲である。

$$6 < \{ (Pa) + (Pb) \} < 26 \quad (5)$$

(但し、(Pa)及び(Pb)の単位は $\mu\text{mol/g}$)

$$7 < \{ (Pa) + (Pb) \} < 22 \quad (6)$$

(但し、(Pa)及び(Pb)の単位は $\mu\text{mol/g}$)

且つ、前記ポリカーボネートは、粘度平均分子量が $17000 \sim 27000$ であり、好ましくは $19000 \sim 26000$ 、さらに好ましくは、 $20000 \sim 24000$ である。(Pa)+(Pb)が4以下であると、異形押出成形時のドローダウンが大きくなり、成形性が劣る。26以上であると、色相の悪化や衝撃強度の低下が起こり、好ましくない。粘度平均分子量が17000未満では、ゲルの生成や衝撃強度の低下が起こり、27000を越えると熔融粘度が高くなり過ぎ、押出機の負荷が高くなるので好ましくない。

さらに、本発明のポリカーボネートは、重クロロホルムを溶媒として測定さ

れる¹H-NMRスペクトル中の $\delta = 10.35 \sim 10.50$ ppmに検出されるシグナル(c)の積分値から算出されるポリカーボネート1g中のプロトンモル数(Pc)と前記(Pa)との比(Pc)/(Pa)が下記式(2)を満たし、且つ前記(Pa)と前記(Pb)との比(Pa)/(Pb)が下記式(3)を満たすのが好ましい。

$$0 \leq (Pc) / (Pa) < 0.5 \quad (2)$$

$$0.5 < (Pa) / (Pb) < 3 \quad (3)$$

(但し、(Pa)、(Pb)及び(Pc)の単位は μ モル/g)

比(Pc)/(Pa)が0.5以上であると、ドローダウンが大きく、異形押出成形性が悪化し、(Pa)/(Pb)が3以上であると、樹脂の色相が悪化する傾向にあり、0.5以下であると異形押出成形性が悪化する傾向にある。

また、前記(Pb)及び前記(Pc)が下記式(4)の関係にあるのが好ましい。式(4)の上限を越えると、樹脂組成物の色相が悪化し、下限を下回るとブロー成形時のドローダウンが大きくなる傾向にある。

$$0.70 < (Pb) / \{ (Pb) + (Pc) \} < 0.96 \quad (4)$$

本発明のポリカーボネートの前記シグナル(b)及び(c)については、Polymer, 42(2001)7653にそれぞれサリチル酸フェニル構造の分岐骨格とサリチル酸フェニル構造の未分岐骨格由来のシグナルであるとされている。押し出し成形性の改善が、前記シグナル(b)が帰属するサリチル酸フェニル構造の分岐骨格のみに依存すると考えると、ポリカーボネート中のシグナル(b)の強度が高いほど、ポリカーボネートの異形押出成形性は改善されることになる。しかし、本発明者の検討によると、シグナル(b)の強度が高いだけでは異形押出成形性を制御することが困難であることが明らかになった。

Polymer, 42(2001)7653に記載されている様に、エステル交換反応法によって製造されたポリカーボネートには、前記シグナル(b)が帰属する分岐構造以外の分岐構造の存在が知られている。シグナル(b)が

帰属する分岐構造以外の分岐構造が、 $^1\text{H-NMR}$ においていずれの位置にシグナルを示すか、前記シグナル (b) が帰属する構造以外の分岐構造が何種類あるかについては定かではないが、本発明者の検討で、前記シグナル (a) の強度と、ポリカーボネートの異形押出成形性とは相関関係があることが明らかとなった。前記シグナル (a) がどのような化学構造に由来するか明らかでなく、さらに 1 種類の化学構造に由来するとは限らず、前記シグナル (a) は、構造の類似した複数の化学構造種のシグナルが特定範囲に現れたものの合計量である可能性はあるが、本発明は、前記シグナル (a) と (b) の積分値の和 $\{ (P a) + (P b) \}$ が特定範囲にあることが、ポリカーボネートの異形押出成形性に重要であることを見出したものである。従って、 $\{ (P a) + (P b) \}$ が 4 以下であると、異形押出成形時のドロウダウンが大きくなり、成形性が悪化する。一方、2.6 以上であると、スエリング (swelling) が大きくなり過ぎ、押出成形性が悪化し、衝撃強度も低下してしまう。

ここで、Polymer, 42 (2001) 7653 には、シグナル (a) には未分岐のサリチル酸フェニル構造由来の構造と、未知構造が含まれていることが示されている。本発明では、シグナル (a) 中の未分岐のサリチル酸フェニル構造の割合は、少ない方が好ましい。シグナル (a) 中の未分岐のサリチル酸フェニル構造の量は、シグナル (a) の積分値を分割して求めることもできるが、精度よく分離することが困難である場合が多く、このためシグナル (c) を用いて、 $(P c) / (P a)$ で求めることが好ましい。本発明では、該 $(P c) / (P a)$ の値は、好ましくは 0 以上 0.5 未満の範囲である。

$(P c) / (P a)$ が 0.5 以上では、異形押出成形時のドロウダウンが大きくなり、成形性が悪化する傾向がある。

前記シグナル (a) と前記シグナル (b) の異形押出成形性への影響の程度については定かでないが、該異形押出成形性の改善に対する寄与は、シグナル (a) の方が優勢であると推測される。一方、シグナル (b) はポリカーボネートが着色してしまうのを抑制するのに大きく寄与しているものと考えられる。

従って、着色に影響あるがドローダウンに有効な（P a）とドローダウンにあまり有効でないが着色し難い（P b）とのバランスも、ポリカーボネートが種々の特性をバランスよく維持することに重要である。この様な観点から、シグナル（a）とシグナル（b）はともに存在するのが好ましく、 $(P a) / (P b)$ は、0.5より大きく、3未満の範囲であるのがさらに好ましい。前記比 $(P a) / (P b)$ が0.5以下では $\{ (P a) + (P b) \}$ が前記式（1）を満足していても異形押出成形性の改善効果が不充分の場合があるが、前記比 $(P a) / (P b)$ が3以上であるとポリカーボネートの着色が著しくなる傾向がある。上記 Polymer, 42 (2001) 7653の開示内容に従えば、シグナル（b）及びシグナル（c）はそれぞれ、サリチル酸フェニル構造の分岐骨格由来及びサリチル酸フェニル構造の未分岐骨格由来のシグナルであるので、分岐構造を増やす（シグナル（b）の強度を高くする）ために未分岐構造を減らし過ぎる（シグナル（c）の強度を低下させ過ぎる）と、ポリカーボネートは着色してしまう傾向がある。この様に、本発明のポリカーボネートの好ましい態様は、前記シグナル（a）、（b）及び（c）が、上記式（1）、（2）、（3）及び（4）を満足する範囲で、バランス良く存在する態様である。

本発明のポリカーボネートに適用した ^1H -NMRスペクトルの測定は、本発明のシグナル強度が非常に小さいことから、特に高感度で行う必要がある。例えば、操作周波数が400MHz程度以上のNMR分光器で、ポリカーボネート溶液濃度10～20重量%として6000回以上積算することで、定量するに十分なシグナル／ノイズ比（S／N比）を得ることができる。また、定量方法に関しては、通常基準シグナルとして使用される、ポリカーボネート繰り返し構造単位中のメチル基等では十分な定量性は得られないので、ポリカーボネートのシグナルが無い部分にシグナルを有する、テトラフェニルメタン（TPM）等の基準物質を少量添加することで定量を行う必要がある。

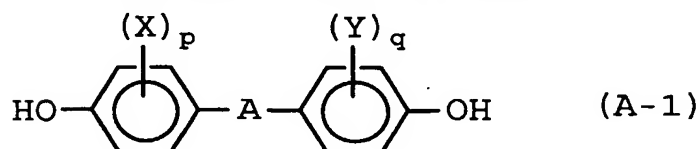
尚、シグナル（a）中に Polymer, 42 (2001) 7653に記載の未分岐サリチル酸フェニル構造の存在が確認できるにもかかわらず、シグナ

ル(c)が検出されない場合には、測定の分解能が不足していると考えられる。かかる場合には、積算回数をさらに増やすことが必要であるが、上記文献に従って、 $\delta = 8.00 \sim 8.02$ ppm付近に検出されるシグナルの積分値から(Pc)を求めることも可能である。但し、この場合は測定誤差が大きくなる。

本発明のポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルの原料とし、エステル交換反応により製造されるものであることが好ましい。

[芳香族ジヒドロキシ化合物]

前記エステル交換反応法において、原料の一つとして用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記一般式(A-1)で表される化合物が好ましい。



式(A-1)中、Aは単結合、置換されていてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状の2価の炭化水素基、又は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 若しくは $-SO_2-$ で示される2価の基であり、X及びYは、ハロゲン原子又は炭素数1~6の炭化水素基であり、p及びqは、0又は1の整数である。なお、XとY及びpとqは、それぞれ、同一でも相互に異なるものでもよい。

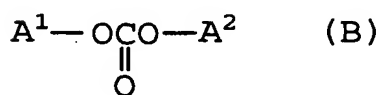
代表的な芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ

シフェニル) エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ケトン等が挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。さらに、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシルフェニル) エタン(THPE)、1, 3, 5-トリス(4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン等の分子中に3個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール等を分岐化剤として少量併用することもできるが、分岐化剤は使用しないことが好ましい。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物の中では、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン(以下、「ビスフェノールA」とも言い、「BPA」と略記することもある。) が特に好ましい。

これらの芳香族ジヒドロキシ化合物中に微量成分として、上記 $^1\text{H-NMR}$ シグナル(a)、(b)又は(c)を含むものがあってもよいが、(a)、(b)及び(c)いずれのシグナルも実質的に存在しないことが好ましい。ここで実質的にとは、芳香族ジヒドロキシ化合物1gあたり、シグナルの積分値の合計から計算されたプロトンモル数(Pa)、(Pb)及び(Pc)がそれぞれ1 μ モル未満、さらに好ましくは0.1 μ モル未満である。

[炭酸ジエステル]

前記他の原料である炭酸ジエステルは、下記式(B)で示される化合物が好ましい。



式(B)中、 A^1 および A^2 は各々独立して、置換されていてもよい炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状の1価の炭化水素基であり、 A^1 および A^2 は同一でも相互に異なるものでもよい。

代表的な炭酸ジエステルとしては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等に代表される置換ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等に代表され

るジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、ジフェニルカーボネート（以下、「DPC」と略記することもある。）、置換ジフェニルカーボネートが好ましい。

また、上記の炭酸ジエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換してもよい。代表的なジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が挙げられる。このようなジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

これら炭酸ジエステル（上記の置換したジカルボン酸又はジカルボン酸のエステルを含む。以下同じ）は、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常、過剰に用いられる。すなわち、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して1.001～1.3、好ましくは1.01～1.2の範囲内のモル比で用いられる。モル比が1.001より小さくなると、製造されたポリカーボネートの末端OH基が増加して、熱安定性、耐加水分解性が悪化し、また、モル比が1.3より大きくなると、ポリカーボネートの末端OH基は減少するが、同一条件下ではエステル交換反応の速度が低下し、所望の分子量のポリカーボネートの製造が困難になる傾向がある。本発明においては、末端OH基含有量を50～1500 ppm、好ましくは100～1000 ppm、さらに好ましくは200～800 ppmの範囲内に調整したポリカーボネートとすることが好ましい。

原料混合槽への原料の供給方法としては、液体状態の方が計量精度を高く維持し易いため、芳香族ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルのうち、一方又は両方を、熔融させて液体状態で供給することが好ましい。液体状態で原料を供給する場合には、計量装置としては、オーバル流量計、マイクロモーション式流量計等を用いることができる。

一方、固体状態で原料を供給する場合には、スクリー式フィーダーのよう

な容量を計量するものよりも、重量を計量するものを用いるのが好ましく、ベルト式、ロスインウェイト式等の重量フィーダーを用いることができるが、ロスインウェイト方式が特に好ましい。

〔エステル交換触媒〕

エステル交換法によりポリカーボネートを製造する際には、通常、触媒が使用される。本発明のポリカーボネート製造方法においては、触媒種に制限はないが、一般的にはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物又はアミン系化合物等の塩基性化合物が使用される。中でもアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物が特に好ましい。これらは、1種類で使用してもよく、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

アルカリ金属化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの水酸化物、炭酸塩、炭酸水素化合物等の無機アルカリ金属化合物、アルコラート、フェノラート、有機カルボン酸塩等の有機アルカリ金属化合物等がある。これらのアルカリ金属化合物の中でも、セシウム化合物が好ましく、具体的に最も好ましいセシウム化合物を挙げれば炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、水酸化セシウムである。

また、アルカリ土類金属化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの水酸化物、炭酸塩等の無機アルカリ土類金属化合物、アルコラート、フェノラート、有機カルボン酸塩等の有機アルカリ土類金属化合物等がある。

これらの触媒のうち、充分な $^1\text{H-NMR}$ のシグナルを得るためにはアルカリ金属化合物が望ましい。本発明においては、上記エステル交換触媒は、溶媒に溶解した触媒溶液の形態で用いられるのが好ましい。溶媒としては、例えば、水、アセトン、アルコール、トルエン、フェノールの他、原料芳香族ジヒドロキシ化合物や炭酸ジエステル等を溶解する溶媒が挙げられる。これらの溶媒の中では、水が好ましく、特にアルカリ金属化合物を触媒とする場合には、水溶

液とすることが好適である。

触媒の使用量は、アルカリ金属触媒の場合には、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対してアルカリ金属が $4 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6}$ モルの範囲内で用いられる。触媒の使用量が上記量より少なければ、所望の分子量のポリカーボネートを製造するのに必要な重合活性が得られず、重合時の滞留時間を長くしたり、温度を上げる必要があり、その結果、色相が悪化し、 $^1\text{H-NMR}$ のシグナル (a) 及び (b) の構造が十分に得られない。逆に触媒量が多すぎても、色相や耐加水分解性が悪化し、さらに機械的強度や透明性の低下にもつながり、好ましくない。

[ポリカーボネートの製造方法]

本発明において、ポリカーボネートの製造方法は、エステル交換反応によるものであることが好ましく、上記特定の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで検出されるシグナルの積分値の合計から計算されるプロトン量とシグナル積分値比が、特定の範囲にあるものであれば、通常の熔融法ポリカーボネート製造設備で重合可能であり特に限定されないが、触媒種、触媒量、モノマー仕込み比、重合温度、滞留時間、減圧度等の重合条件で、これらの値は様々に変化する。

例えば、本発明ではポリカーボネートの重合反応（エステル交換反応）は、一般的には 2 以上の重合槽での反応、すなわち 2 段階以上、通常 3～7 段の多段工程で連続的に実施されることが好ましい。具体的な反応条件としては、温度：150～320℃、圧力：常圧～2.0 Pa、平均滞留時間：5～150 分の範囲とし、各重合槽においては、反応の進行とともに副生するフェノールの排出をより効果的なものとするために、上記反応条件内で、段階的により高温、より高真空に設定する。得られるポリカーボネートの $^1\text{H-NMR}$ シグナル (a) 及び (b) は、使用するアルカリ金属触媒が多いほど大きく、(Pa) / (Pb) 比、式 (4) の値は滞留時間が長いほど大きくなる傾向にある。

なお、多段工程で重合槽を複数用いる場合の実際の触媒量の自動制御は、触媒の供給量を連続的に自動制御することが好ましく、その場合は、第 1 重合槽

の滞留時間の $1/3$ 以内に測定及び制御が完了していることが必要である。

このようにして製造された本発明のポリカーボネートの分子量分布は、通常のポリカーボネートより広がっていることが一般的であり、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量の比 (M_w/M_n) で 2.6 以上が一般的であり、好ましくは 2.75 ~ 4.5 である。

上記エステル交換反応において使用する装置は、縦型、管型又は塔型、横型のいずれの形式であってもよい。通常、タービン翼、パドル翼、アンカー翼、フルゾーン翼 (神鋼パンテック (株) 製)、サンメラ翼 (三菱重工業 (株) 製)、マックスブレンド翼 (住友重機械工業 (株) 製)、ヘリカルリボン翼、ねじり格子翼 ((株) 日立製作所製) 等を具備した 1 以上の縦型重合槽に引き続き、円盤型、かご型等の横型一軸タイプの重合槽や HVR、SCR、N-SCR (三菱重工業 (株) 製)、バイボラック (住友重機械工業 (株) 製)、メガネ翼、格子翼 ((株) 日立製作所製)、又はメガネ翼とポリマーの送り機能を持たせた、例えばねじりやひねり等の入った翼及び/又は傾斜がついている翼等を組み合わせたもの等を具備した、横型二軸タイプの重合槽を用いることができる。

上記方法で製造したポリカーボネート中には、通常、塩素元素は含まれず、1 ppm 以下であるが、原料モノマー、触媒、エステル交換反応で副生する芳香族モノヒドロキシ化合物、ポリカーボネートオリゴマー等の低分子量化合物が残存している。中でも、原料モノマーと芳香族モノヒドロキシ化合物は、残留量が多く、耐熱老化性、耐加水分解性等の品質に悪影響を与えるので、製品化に際して除去されることが好ましい。芳香族モノヒドロキシ化合物の残存量は 200 重量 ppm 以下であり、好ましくは 100 重量 ppm 以下、芳香族ジヒドロキシ化合物の残存量は 100 重量 ppm 以下であり、好ましくは 50 重量 ppm 以下、炭酸ジエステル化合物残存量は 200 重量 ppm 以下であり、好ましくは 150 重量 ppm 以下、さらに好ましくは 100 重量 ppm 以下で

ある。

それらを除去する方法は、特に制限はなく、例えば、ベント式の押出機により連続的に脱揮してもよい。その際、樹脂中に残留している塩基性エステル交換触媒を、あらかじめ酸性化合物又はその前駆体を添加し、失活させておくことにより、脱揮中の副反応を抑え、効率よく原料モノマー及び芳香族ヒドロキシ化合物を除去することができる。

添加する酸性化合物又はその前駆体については特に制限はなく、重縮合反応に使用する塩基性エステル交換触媒を中和する効果のあるものであれば、いずれも使用できる。具体的には、塩酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、アジピン酸、アスコルビン酸、アスパラギン酸、アゼライン酸、アデノシンリン酸、安息香酸、ギ酸、吉草酸、クエン酸、グリコール酸、グルタミン酸、グルタル酸、ケイ皮酸、コハク酸、酢酸、酒石酸、シュウ酸、p-トールエンスルフィン酸、p-トールエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ニコチン酸、ピクリン酸、ピコリン酸、フタル酸、テレフタル酸、プロピオン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、マロン酸、マレイン酸等のプレンステッド酸及びそのエステル類が挙げられる。これらは、単独で使用しても、また、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの酸性化合物又はその前駆体のうち、スルホン酸化合物又はそのエステル化合物、例えば、p-トールエンスルホン酸、p-トールエンスルホン酸メチル、p-トールエンスルホン酸ブチル等が特に好ましい。

これらの酸性化合物又はその前駆体の添加量は、重縮合反応に使用した塩基性エステル交換触媒の中和量に対して、0.1～50倍モル、好ましくは0.5～30倍モルの範囲で添加する。酸性化合物又はその前駆体を添加する時期としては、重縮合反応後であればいつでもよく、添加方法にも特別な制限はなく、酸性化合物又はその前駆体の性状や所望の条件に応じて、直接添加する方法、適当な溶媒に溶解して添加する方法、ペレットやフレーク状のマスターバッチを使用する方法等のいずれの方法でもよい。

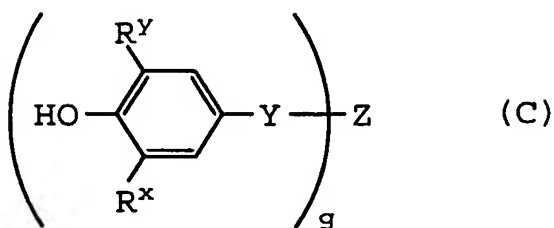
脱揮に用いられる押出機は、単軸でも二軸でもよい。また、二軸押出機としては、噛み合い型二軸押出機で、回転方向は同方向回転でも異方向回転でもよい。脱揮の目的のためには、酸性化合物添加部の後にベント部を有するものが好ましい。ベント数に制限はないが、通常は2段～10段の多段ベントが用いられる。また、該押出機では、必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤等の添加剤を添加し、樹脂と混練することもできる。

[ポリカーボネート樹脂組成物]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、可塑剤、帯電防止剤、充填剤、難燃剤、衝撃改良材、他樹脂、エポキシ化合物などから選ばれた少なくとも1種の添加剤を配合してポリカーボネート樹脂組成物とすることができる。そのような添加剤としては、特に制限はなく、通常ポリカーボネート樹脂組成物に使用されているものが使用できる。また、本発明の範囲内で、分子量、製造方法、分岐度の異なる複数のポリカーボネート樹脂を混合使用することもできる。

安定剤としては、例えば、ヒンダードフェノール化合物、リン化合物、イオウ化合物、エポキシ化合物、ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。これらの中で、ヒンダードフェノール化合物及びリン化合物から選ばれる少なくとも1種の酸化防止剤が好ましく用いられる。

ヒンダードフェノール化合物としては、下記式(C)で表される化合物が好ましい。



式(C)中、 R^x および R^y は炭素数1～10の炭化水素基を表し、それぞれ

同一でも異なってもよく、Yは、エステル基、エーテル基及びアミド基から選ばれた官能基及び／又はリン原子を含有してもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、Zは、酸素原子及び／又は窒素原子を含有してもよい炭素数1～6の炭化水素基、イオウ原子又は単結合であり、gは、1～4の整数を示す。

具体的には、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマイド)等が挙げられる。

これらの中で、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3', 5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンが好ましい。

リン化合物は、3価のリン化合物であることが好ましく、特に亜リン酸エス

テル中の少なくとも1つのエステルがフェノール及び／又は炭素数1～25のアルキル基を少なくとも1つ有するフェノールでエステル化された亜リン酸エステル、及びテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジホスホナイトから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。亜リン酸エステルの具体例としては、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシル)ホスファイト、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリスノニルフェニルホスファイト、ジノニルフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-エチリデン-ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)フッ化ホスファイト、2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、モノノニルフェノール及びジノニルフェノールからなる亜リン酸エステル等が挙げられる。

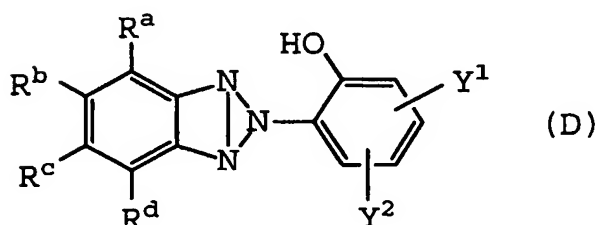
本発明においては、リン化合物として、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジホスホナイト、又はトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイトが好ましい。

安定剤の配合量は、ポリカーボネート100重量部に対して1重量部以下であり、好ましくは0.4重量部以下であり、0.01～0.2部の範囲で配合することが特に好ましい。1重量部を超えると耐加水分解性が悪化する等の問題がある。また、安定剤を併用して使用する場合の配合比率は任意に決定することができ、又、いずれを使用するか若しくは併用するかは、ポリカーボネートの用途等によって適宜決定される。例えば、リン化合物は、一般にポリカーボネートを成形する際の高温下における滞留安定性、及び成形体の使用時の耐

熱安定性に効果が高く、フェノール化合物は、一般に耐熱老化性等のポリカーボネートを成形体とした後の使用時の耐熱安定性に効果が高い。また、リン化合物とフェノール化合物を併用することによって、着色性の改良効果が高まる。

紫外線吸収剤としては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等の無機紫外線吸収剤の他、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、シアノアクリレート化合物、マロン酸系化合物等の有機紫外線吸収剤が挙げられる。本発明では、これらのうち有機紫外線吸収剤が好ましく、特にベンゾトリアゾール化合物の他、トリアジン化合物の 2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル) オキシ] - フェノール、2 - [4, 6 - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル] - 5 - (オクチロキシ) フェノール、マロン酸系化合物の [(4 - メトキシフェニル) - メチレン] - プロパンジオイックアシッド - ジメチルエステル、シアノアクリレート化合物の 2 - エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3, 3' - ジフェニルアクリレート、このほか 2, 2' - (1, 4 - フェニレン) ビス [4H - 3, 1 - ベンゾキサジン - 4 - オン] から選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましい。

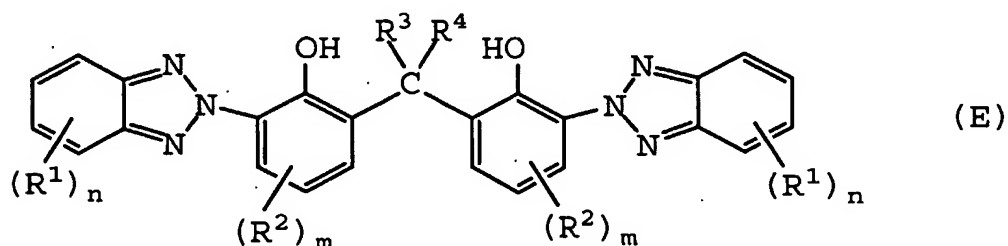
ベンゾトリアゾール化合物としては、下記式 (D) で示されるもの及びメチル - 3 - [3 - t - ブチル - 5 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオネート - ポリエチレングリコールとの縮合物が好ましい。



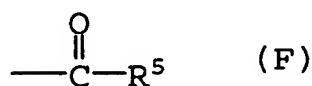
式 (D) 中、 $R^a \sim R^d$ は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭

化水素基を表し、 Y^1 及び Y^2 は、水素原子、炭素数1～40の窒素原子及び／又は酸素原子を含有してもよい炭化水素基を示す。

該式(D)のベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、2-ビス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、[メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコール]縮合物、さらには下記式(E)に示す化合物、等を挙げることができる。



(式中、 R^1 及び R^2 は互いに独立に水素、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数7～13のアラルキル基、炭素数6～14のアリール基、下記式(F)に示される基、



または $-C-O-R^5$ を表し、ここで R^5 は水素又は炭素数1～4のアルキル基

を表し； R^3 及び R^4 は互いに水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数5又は6のシクロアルキル基、ベンジル基、又は炭素数6～14のアリール基を表し； m は1，2又は3を表し、且つ n は1，2，3又は4を表す。）

これらの中で、特に好ましいものは、2-（2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3，5-ビス（ α ， α -ジメチルベンジル）フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2，2'-メチレンビス-[4-（1，1，3，3，-テトラメチルブチル）-6-（2N-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール]、2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-メチル-6-（3，4，5，6-テトラヒドロフタルイミジルメチル）フェノール、2-（4，6-ジフェニル-1，3，5-トリアジン-2-イル）-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール、2-[4，6-ビス（2，4-ジメチルフェニル）-1，3，5-トリアジン-2-イル]-5-（オクチロキシ）フェノールである。

紫外線吸収剤の配合量は、ポリカーボネート100重量部に対して20重量部以下である。20重量部を超えると成形時の金型汚染等の問題がある。該紫外線吸収剤は1種でも使用可能であるが、複数併用して使用することもできる。

本発明においては、少なくとも一種の離型剤を使用するのが好ましい。特に該離型剤としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステル、数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコンオイルから選ばれるものがあげられる。これらの中で、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種が好ましく用いられる。

脂肪族カルボン酸としては、飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸、ジカルボン酸又はトリカルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸は、脂環式カルボン酸も包含する。このうち好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数6～36のモノ又はジカルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和モノカルボン酸がさらに好ましい。このような脂肪族カルボン酸の具体例として

は、パルミチン酸、ステアリン酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸等を挙げることができる。

脂肪族カルボン酸エステルを構成する脂肪族カルボン酸成分としては、前記脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、脂肪族カルボン酸エステルを構成するアルコール成分としては、飽和又は不飽和の1価アルコール、飽和又は不飽和の多価アルコール等を挙げることができる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリール基等の置換基を有していてもよい。これらのアルコールのうち、炭素数30以下の1価又は多価の飽和アルコールが好ましく、さらに炭素数30以下の脂肪族飽和1価アルコール又は多価アルコールが好ましい。ここで脂肪族アルコールは、脂環式アルコールも包含する。これらのアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2, 2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの脂肪族カルボン酸エステルは、不純物として脂肪族カルボン酸及び／又はアルコールを含有していてもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。脂肪族カルボン酸エステルの具体例としては、蜜ロウ（ミリシルパルミテートを主成分とする混合物）、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸オクチルドデシル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリスステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートを挙げることができる。

本発明では特に、分子量が500以上である離型剤が好ましく、分子量10

00以上である離型剤がさらに好ましく、中でもペンタエリスリトールテトラステアレートが好ましい。特にこの分子量500以上の離型剤を使用した場合は、0.01m/秒という高速押し出し成形時に生じる表面外観不良問題が解決できるので特に好適である。

該離型剤の配合量は、一般的にはポリカーボネート100重量部に対して5重量部以下が好ましく、より好ましくは1重量部以下、さらに好ましくは0.5～0.05重量部である。5重量部を超えると耐加水分解性の低下、成形時のガス発生によるベント閉塞、成形品表面の外観不良等が生じる傾向ある。また、配合量が下限値未満であると、添加の効果が得られない場合がある。該離型剤は1種でも使用可能であるが、複数併用することもできる。

着色剤としては、有機染料、有機顔料、無機含量何れも使用可能であるが、有機染顔料としてアンスラキノン骨格を有する化合物、フタロシアニン骨格を有する化合物等、無機機顔料としては酸化チタン、カーボンブラック、群青、コバルトブルー等が使用できる。これらの無機顔料はケイ素化合物等で表面処理されていてもよい。これらの中で、アンスラキノン骨格を有する化合物が、耐熱性等の観点から、好ましく用いられる。

着色剤の具体例としては、フタロシアニンブルー、MACROLEX Blue RR、MACROLEX Violet 3R、MACROLEX Violet B（バイエル社製）、Sumiplast Violet RR、Sumiplast Violet B、Sumiplast Blue OR（住友化学工業（株）製）、Diaresin Violet D、Diaresin Blue G、Diaresin Blue N（三菱化学（株）製）等が挙げられる。

着色剤の配合量は、一般的にはポリカーボネート100重量部に対して5重量部以下が好ましく、より好ましくは0.5重量部以下であり、さらに好ましくは0.00001～0.05重量部である。該着色剤は1種でも使用可能であるが、複数併用することもできる。

安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤等の添加剤の添加時期、添加方法については特に制限はなく、例えば添加時期としては、①重合反応の途中、②重合反応終了時又は③重合に使用した触媒を触媒失活剤で失活後、ペレット化する前、さらにはポリカーボネート等の混練途中等のポリカーボネートが溶融した状態で添加することができるが、ペレット又は粉末等の固体状態のポリカーボネートとブレンド後、押出機等で混練するも可能である。しかし、①重合反応の途中、②重合反応終了時又は③重合に使用した触媒を触媒失活剤で失活後、ペレット化する前のいずれかに添加することが、これら添加剤の分解を抑制し、着色抑制の観点から好ましい。

添加方法としては、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤等の添加剤を直接ポリカーボネートに混合又は混練することもできるが、適当な溶媒で溶解し、又は少量のポリカーボネート若しくは他の樹脂等で作製した高濃度のマスターバッチとして添加することもできる。また、これらの化合物を併用する場合は、これらを別々にポリカーボネートに添加しても、同時に添加してもよい。

本発明は、上記のポリカーボネートに、さらに、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂、難燃剤、耐衝撃性改良剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、拡散剤、有機系充填剤、無機系充填剤等の添加剤を添加した、所望の物性を有するポリカーボネート樹脂組成物をも対象とする。

本発明の樹脂組成物は、サイジングダイを用いた押出成形により、パイプ、ツインウォール、マルチウォール等の異形押出成形体等を作製する際に、特に優れた性能を示すものである。サイジングダイを用いた押出成形は、まず溶融した樹脂組成物を押し出し、サイジングダイを用いたサイジングを行い、冷却する方法で行われる。このサイジングとは、押し出された溶融樹脂に所定の形状と寸法を与えると同時に、次の冷却工程までに変形が起こらないよう予備的に冷却することをいう。また、サイジングダイとは、樹脂組成物を溶融し、押し出されたものに、所定の形状と寸法を付与する機能を有するダイのことをい

う。

〔押出成形体〕

本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物をサイジングダイを用いて押出成形してなることを特徴とする。中でも、ツインウォール成形体、又は3層以上のウォールを有するマルチウォール成形体の態様が好ましい。本発明の成形体を作製する際の押出成形の諸条件については特に制限はない。以下にその一例を示す。

シリンダー設定温度240～290℃の単軸又は二軸押出機に、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物のペレットを供給し、スクリュウ剪断下で熔融・混練する。この熔融樹脂をダイヘッドを通して一定形状で押出し、その後、所定の形状を有するとともに、20～110℃に温度設定されたサイジングダイで、減圧下、樹脂をダイに沿わせて冷却する等により、形状固定して成形体を得る。本発明における押し出し成形速度は0.01m/秒以上であることが好ましく、さらに好ましくは0.02m/秒以上である。

本発明のサイジングダイを用いた押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物は、成形体の表面の少なくとも一部に、被覆層を有してなる成形体にも好ましく用いられ、更に他の樹脂組成物若しくは他材料との共押出もしくはラミネーションにより、一体化されてなる積層体とする成形に用いることが出来る。特に、成形体の表面の少なくとも一部が、他の樹脂組成物よりなる被覆層を有してなり、かつ該被覆層が共押出法により積層一体化されてなる成形体に好ましく用いられる。

中でも、該他の樹脂組成物が、ポリカーボネート樹脂組成物であって、主たる繰返し単位が前記式(A)で表され、重クロロホルムを、溶媒として測定される¹H-NMRスペクトルの $\delta = 7.96 \sim 8.02$ ppmに検出されるシグナル(a)及び $\delta = 8.11 \sim 8.17$ ppmに検出されるシグナル(b)の各々の積分値から算出されるポリカーボネート1g中のプロトンモル数(Pa)及び(Pb)が、下記式(x)を満たし、粘度平均分子量が17,000

～40,000であるポリカーボネートを主たる成分とするのが好ましく、

$$\{(P a) + (P b)\} < 26 \quad (x)$$

(但し、(P a) 及び (P b) の単位は μ モル/g)

更に、該他の樹脂組成物が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を1～25重量部含有してなることがより好ましい。該紫外線吸収剤としては、前述のものが挙げられ、前述の通り、トリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種が好ましく、特に好ましくはベンゾトリアゾール系化合物である。該紫外線吸収剤は1種でも使用可能であるが、複数併用して使用することもできる。該紫外線吸収剤の配合量は、ポリカーボネート100重量部に対して通常1～25重量部であり、好ましくは2～20重量部である。25重量部を超えると成形時のガス発生や金型汚染等の問題があり、1重量部を下回ると、十分な効果が得られない。

この被覆層を有する成形体においては、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、紫外線吸収剤を全く含まないか、含む場合もその配合量は1重量部以下であるのが好ましい。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物と一緒に用いる他の樹脂組成物の例としては、このほか、メチルメタクリレート樹脂等が挙げられる。

本発明において、被覆層は、本発明のサイジングダイを用いた押出成形体(基体)の1つの面のみならず、複数面に設けることが可能である。該被覆層は10～200 μ mの厚みであることが好ましい。また、被覆層がポリカーボネート樹脂組成物である場合のポリカーボネートの粘度平均分子量は、基体のポリカーボネートの粘度平均分子量に対して-4000～+8000の範囲であることがさらに好ましい。被覆層のポリカーボネートの前記式(1)の(P a) + (P b) の値が上記範囲を外れると、フィッシュアイ等の外観不良等が起こり好ましくない。また、被覆層の厚みが10 μ m未満では、均一な厚みで被覆することが困難になるため、耐候性改良効果が得られにくく、200 μ m

を越えると紫外線吸収剤による色相悪化が顕著になり好ましくない。被覆層用ポリカーボネート樹脂組成物には上記紫外線吸収剤以外に必要な応じて、前記熱安定剤、離型剤、着色剤の他、帯電防止剤、導電剤、熱線遮蔽剤、反射防止剤等を添加することが出来る。また、被覆層としては、一層のみならず、複数層設けても良い。例えば、被覆層がポリカーボネート系樹脂組成物の層である場合等、ポリカーボネートのガスバリアー性を改良するために、更にポリエチレンテレフタレートや、ポリアミドの層を多層押出成形（複合押出成形）により設けることも有効である。また、目的に応じて、成形品表面に、アクリル系、シリコン系等のハードコート剤、帯電防止剤、熱線遮蔽剤、反射防止剤、導電剤等での処理や、印刷を行うことも出来る。

本発明の押出成形体の大きさは特に制限はなく、例えば異形押出成形体の場合、その肉厚は、強度及び形状保持の観点から、0.1～7mmが好ましく、更に好ましくは0.2～5mmであり、最も好ましくは0.3～3mmである。成形体が板状のツインウォール及びマルチウォールである場合には、該製品としての厚みは2～50mm程度が一般的である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、分析及び物性評価は、下記の測定方法により行ったが、(6)の色相(YI)と(7)のアイゾット衝撃強度については、一般的な試験片を作製して評価した値を示した。

(1) ^1H -NMR測定

ポリカーボネートをクロロホルムに溶解後、ノルマルヘキサン／メタノール＝4／1の混合溶媒に滴下し、樹脂分を再沈殿させ、濾過・乾燥して、添加剤成分を除去したポリカーボネートを試料に用いた。前記処理後のポリカーボネート約0.18gと内部標準物質としてトリフェニルメタン(TPM)約3mgをテトラメチルシラン(TMS)0.05重量%含有する重クロロホルム1g

に溶解し、試料を調製した。この試料を、日本電子（株）製「JMN-AL400」を用いて、温度：50℃、積算回数8000回で¹H-NMR測定を行った。測定後、 $\delta = 7.96 \sim 8.02$ ppm、 $\delta = 8.11 \sim 8.17$ ppm、 $\delta = 10.35 \sim 10.5$ ppmに検出されるシグナルの積分強度を測定し、5.5～5.6 ppmに現れるTPMのシグナルの積分強度から、次式によってポリカーボネート1gあたりのプロトン量を算出した。

$$\text{プロトン量} (\mu\text{mol/g}) = (\text{シグナル積分強度} / \text{TPMシグナル積分強度}) \times \text{TPM重量} / 244.3 / \text{ポリカーボネート重量} \times 10^{-6}$$

(2) 粘度平均分子量 (M_v)

ウペローデ粘度計を用いて、塩化メチレン中20℃の極限粘度 $[\eta]$ を測定し、以下の式より粘度平均分子量 (M_v) を求めた。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.83}$$

(3) 末端OH基含有量

四塩化チタン／酢酸法 (Makromol. Chem. 88, 215 (1965) に記載の方法) により比色定量を行った。測定値は、ポリカーボネート重量に対する末端OH基の重量をppm単位で表示した。

(4) 残存モノマーの定量

カラムにWaters社製 μ -Bondersphereを使用し、溶媒としてアセトニトリル／酢酸水を使用し、UV検出器を備えた高速液体クロマトグラフにて芳香族モノヒドロキシ化合物としてフェノール、芳香族ジヒドロキシ化合物としてビスフェノールA (BPA)、炭酸ジフェニル化合物としてジフェニルカーボネート (DPC) 量を測定し、ポリカーボネートに対する重量ppmで表示した。

(5) 分子量分布 (M_w/M_n) 測定

分析装置には、HLC-8020 (東ソー (株) 製) を用い、充填剤として、TSK 5000HLX、4000HLX、3000HLX及び2000HLX (いずれも東ソー (株) 製) のそれぞれを充填した4本のカラム (直径7.

8mmφ、長さ300mm)を接続して用いた。溶離液として、テトラヒドロフランを用い、検量線は、(株)ケムコ製の標準ポリスチレン(分子量;761($M_w/M_n \leq 1.14$)、2,000($M_w/M_n \leq 1.20$)、4,000($M_w/M_n \leq 1.06$)、9,000($M_w/M_n \leq 1.04$)、17,500($M_w/M_n \leq 1.03$)、50,000($M_w/M_n \leq 1.03$)、233,000($M_w/M_n \leq 1.05$)、600,000($M_w/M_n \leq 1.05$)及び、900,000($M_w/M_n \leq 1.05$)を使用して作成した。

測定は、屈折率により検出したチャートより、 M_w 及び M_n をポリスチレン換算で求め、 M_w/M_n を算出した。

(6) 色相(YI)

120℃で5時間乾燥したポリカーボネートのペレット(試料)から、シリンダー設定温度280℃の射出成形機M150AII-SJ((株)名機製作所製)により3mm厚の試験片を成形し、(日本電色工業(株)製 分光式色彩計 SE2000)でYI値を測定した。このYI値が大きいほど着色していることを示す。

(7) アイゾッド衝撃強度

120℃で5時間乾燥したポリカーボネートのペレット(試料)から、シリンダー設定温度280℃の射出成形機M150AII-SJ((株)名機製作所製)により3.2mm厚の試験片を成形し、ASTM D256に準拠して、ノッチ付きアイゾッド衝撃強度を測定した。

(8) パイプ成形性試験

50mm単軸押出し機を用いて、バレル温度255~270℃、スクリー回転数:41rpmでポリカーボネート樹脂組成物を、ダイヘッド部の外径4.1mm、内径3.8mmの条件で円筒形に異形押出しを行った。その際、パイプ引き取り速度を変えて、パイプが安定して成形できる引き取り速度範囲を調べた。

引き取り速度の範囲が広い程、成形し易いことを示す。

(9) ツインウォールシート成形

単軸押し出し機を用いて、バレル温度 $250\sim 265^{\circ}\text{C}$ 、サイジングダイ温度 $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ で製品厚み 6 mm 、外層厚み $0.4\sim 0.6\text{ mm}$ 、製品重量 $1200\sim 1300\text{ g/m}^2$ のツインウォールを成形し、成形体を手で折り曲げ、クラック発生の有無を確認した。

[実施例1]

窒素ガス雰囲気下、ジフェニルカーボネートとビスフェノールAとを混合調製した熔融液を、 220°C 、 $1.33\times 10^4\text{ Pa}$ に制御した第一縦型攪拌重合槽内に連続供給し、平均滞留時間が60分になるように槽底部のポリマー排出ラインに設けられたバルブ開度を制御しつつ、液面レベルを一定に保った。また、上記混合物の供給を開始すると同時に、触媒として、炭酸セシウム水溶液をビスフェノールA 1モルに対し、 1.2×10^{-6} モルの割合で連続供給した。

槽底より排出された重合液は、引き続き、第2及び第3の縦型攪拌重合槽、並びに第4の横型重合槽に逐次連続供給され、第4重合槽底部のポリマー排出口から抜き出された。各反応槽の条件は、反応の進行とともに高温、高真空、低攪拌速度に条件設定し、第4槽では 290°C 、 $66\sim 330\text{ Pa}$ 、平均滞留時間は $60\sim 120$ 分に制御し、同時に副生するフェノールの留去も行った。重合終了後、ポリカーボネートを熔融状態のままで2軸押出機（神戸製鋼所（株）製 $46\text{ mm}\phi$ 2軸押出機）に送入市、p-トルエンスルホン酸ブチル（触媒として使用した炭酸セシウムに対して4倍モル量）を連続して混練し、脱揮後、ダイを通してストランド状として、カッターで切断してペレットを得た。得られたポリカーボネート樹脂をこのまま用いて試験片の作製及びパイプやツインウォールの成形に使用した。

この分析結果及び押出成形評価結果を表1に示した。

[実施例2～4、比較例1及び2]

実施例1において、表1又は表2に記載の触媒量に替えた以外は、実施例1

と同様の方法で重合を行い、芳香族ポリカーボネートを製造し、それぞれの樹脂について押し出し成形を行った。結果を表 1 及び表 2 に示した。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
触媒量 ($\times 10^{-7}$ モル BPA)	12	8	6
末端水酸基量 (ppm)	520	320	66
Mw/Mn	3.4	2.9	3.1
残存フェノール量 (ppm)	27	28	16
残存 BPA 量 (ppm)	9	6	5
残存 DPC 量 (ppm)	177	196	298
粘度平均分子量	21000	22000	22500
Pa (μ モル/g)	15.00	4.00	9.55
Pb (μ モル/g)	6.14	4.90	6.94
Pc (μ モル/g)	0.87	0.89	0.25
(Pa) + (Pb)	21.14	8.90	16.49
(Pc) / (Pa)	0.058	0.120	0.026
(Pa) / (Pb)	2.443	0.816	1.376
(Pb) / {(Pb) + (Pc)}	0.875	0.911	0.965
色相 (YI)	1.9	1.6	3.3
アイゾット衝撃強度 (J/m)	720	750	710
パイプ成形性試験			
成形可能引取り速度範囲 (m/min)	1.7-2.3	1.8-1.9	1.8-2.1
ツインウォールシート曲げ試験	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し

表 2

	実施例 4	比較例 1	比較例 2
触媒量 ($\times 10^{-7}$ モル BPA)	6	4	18
末端水酸基量 (ppm)	626	1070	480
Mw/Mn	3.2	2.5	3.7
残存フェノール量 (ppm)	21	30	30
残存 BPA 量 (ppm)	12	15	10
残存 DPC 量 (ppm)	155	102	205
粘度平均分子量	25800	21000	21000
Pa (μ モル/g)	9.31	1.11	19.20
Pb (μ モル/g)	7.02	2.39	7.23
Pc (μ モル/g)	1.06	1.17	0.83
(Pa) + (Pb)	16.33	3.60	26.30
(Pc) / (Pa)	0.114	1.054	0.043
(Pa) / (Pb)	1.326	0.460	2.656
(Pb) / {(Pb) + (Pc)}	0.869	0.671	0.897
色相 (YI)	2.3	1.3	2.6
アイゾット衝撃強度 (J/m)	760	720	230
パイプ成形性試験			
成形可能引取り速度範囲 (m/min)	1.8-2.0	成形 出来ず	1.7-2.3
ツインウォールシート曲げ試験	クラック 無し	成形 出来ず	クラック 発生

[実施例 5 ～ 10]

実施例 1 ～ 4、比較例 1 及び 2 と全く同様に重合を行った後、p-tert-ブチルエンスルホン酸ブチルを混練する 2 軸押出機の p-tert-ブチルエンスルホン酸ブチルの添加口の下流側から、表 3 及び表 4 に記載した各添加剤を添加して混練し、実施例 1 ～ 4、比較例 1 及び 2 と同様にしてペレットを得た。得られたペレットを用いてツインウォール成形を行った。また、実施例 8 ～ 10 では、被覆層用ポリカーボネート樹脂組成物として、表 3 及び表 4 の配合のものを用いて 30 mm ϕ 2 軸押出機により押し出し、ペレットにした。得られたペレットを被覆層材として使用して片面に 30 μ m の被覆層を有するツインウォールを共押し出しにより成形した。被覆層の押し出しは、バレル温度 250 ～ 270℃、スクリー回転数により被覆材の吐出量を制御し、被覆層厚みを 30 μ m に設定した。結果を表 3 及び表 4 に示した。

表 3

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
基体				
使用樹脂 PC		実施例 3	実施例 3	実施例 3
安定剤	AO-1 (重量部)	0.02	0.02	0.02
	AO-2 (重量部)	-	-	-
離型剤	PTS (重量部)	0.3	-	-
	モノグリ (重量部)	-	0.1	-
紫外線吸収剤	UVA-1 (重量部)	0.3	-	-
	UVA-2 (重量部)	-	0.3	-
	UVA-3 (重量部)	-	-	-
	UVA-4 (重量部)	-	-	-
被覆層				
使用樹脂 PC		-	-	-
安定剤 AO-1 (重量部)		-	-	-
離型剤	PTS (重量部)	-	-	-
	モノグリ (重量部)	-	-	-
紫外線吸収剤	UVA-1 (重量部)	-	-	-
	UVA-2 (重量部)	-	-	-
	UVA-3 (重量部)	-	-	-
	UVA-4 (重量部)	-	-	-
Mv 差		-	-	-
外観	押出速度: 0.030m/秒	○	○	×
	押出速度: 0.040m/秒	○	×	×

表 4

		実施例 8	実施例 9	実施例 10
基体				
使用樹脂 PC		実施例 3	実施例 3	実施例 3
安定剤	AO-1 (重量部)	0.02	0.02	0.02
	AO-2 (重量部)	0.1	-	-
離型剤	PTS (重量部)	0.3	0.3	0.3
	モノグリ (重量部)	-	-	-
紫外線吸収剤	UVA-1 (重量部)	-	-	-
	UVA-2 (重量部)	-	-	-
	UVA-3 (重量部)	-	-	-
	UVA-4 (重量部)	0.2	-	0.15
被覆層				
使用樹脂 PC		PC-1	実施例 2	比較例 2
安定剤	AO-1 (重量部)	0.02	0.02	0.02
	PTS (重量部)	0.3	0.3	0.3
離型剤	モノグリ (重量部)	-	-	-
	PTS (重量部)	-	-	-
紫外線吸収剤	UVA-1 (重量部)	-	-	7
	UVA-2 (重量部)	7	-	-
	UVA-3 (重量部)	-	5	-
	UVA-4 (重量部)	-	-	-
Mv 差		+5500	-500	-1500
外観	押出速度: 0.030m/秒	-	-	-
	押出速度: 0.040m/秒	○	○	×

表 3、表 4 中の略語説明

AO-1: トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト

AO-2: テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン

PTS: ペンタエリスリトールテトラステアレート

モノグリ: ステアリン酸モノグリセリド

UVA-1: 2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール

UVA-2 : 2, 2'-メチレンビス-[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]

UVA-3 : 2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール

UVA-4 : 2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

PC : ポリカーボネート

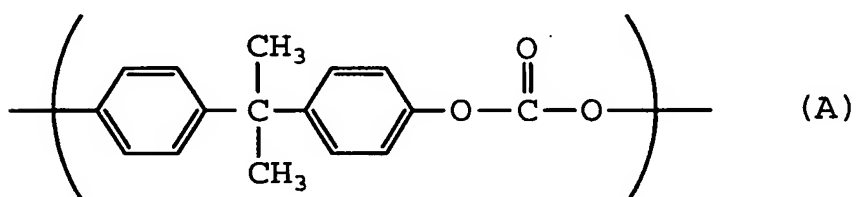
PC-1 : 三菱エンジニアリングプラスチックス(株)製、商品名: ユーピロン(登録商標) E-2000F : (Pa), (Pb), (Pc) はそれぞれ 0 μ mol/g

産業上の利用可能性

本発明によれば、ポリカーボネート本来の機械的特性、透明性を有し、且つ成形性が良好で、パイプや、ツインウォール等の異形押出成形体等のサイジングダイを用いた押出成形に適し、色相に優れるポリカーボネート系樹脂組成物及び該ポリカーボネート系樹脂組成物からサイジングダイを用いて押出成形された成形体を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 主たる繰り返し単位が下記式 (A) で表され、重クロロホルムを溶媒として測定される ^1H -NMR スペクトルの $\delta = 7.96 \sim 8.02 \text{ ppm}$ に検出されるシグナル (a) 及び $\delta = 8.11 \sim 8.17 \text{ ppm}$ に検出されるシグナル (b) の各々の積分値から算出されるポリカーボネート 1 g 中のプロトンモル数 (P a) 及び (P b) が、下記式 (1) を満たし、粘度平均分子量が 17,000 \sim 27,000 であるポリカーボネートを主たる成分とするサイジングダイを用いる押出成形用ポリカーボネート系樹脂組成物。



$$4 < \{ (P a) + (P b) \} < 26 \quad (1)$$

(但し、(P a) 及び (P b) の単位は $\mu\text{mol/g}$)

2. 前記ポリカーボネートが、重クロロホルムを溶媒として測定される ^1H -NMR スペクトル中の $\delta = 10.35 \sim 10.50 \text{ ppm}$ に検出されるシグナル (c) の積分値から算出されるポリカーボネート 1 g 中のプロトンモル数 (P c) と前記 (P a) との比 $(P c) / (P a)$ が下記式 (2) を満たし、且つ前記 (P a) と前記 (P b) との比 $(P a) / (P b)$ が下記式 (3) を満たす請求項 1 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

$$0 \leq (P c) / (P a) < 0.5 \quad (2)$$

$$0.5 < (P a) / (P b) < 3 \quad (3)$$

(但し、(P a)、(P b) 及び (P c) の単位は $\mu\text{mol/g}$)

3. 前記 (P b) 及び前記 (P c) が下記式 (4) の関係にある請求項 1 又は 2 に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

$$0.70 < (Pb) / \{ (Pb) + (Pc) \} < 0.96 \quad (4)$$

(但し、(Pb) 及び (Pc) の単位は μ モル/g)

4. 前記ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル化合物をエステル交換させて得られたポリカーボネートである請求項1～3のいずれか1項に記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

5. 少なくとも1種の離型剤を0.001～5重量部配合することを特徴とする請求項1～4記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

6. 離型剤が、炭化水素、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルおよび/またはポリシロキサン系シリコーンオイルから選ばれた少なくとも1種である請求項5記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

7. 請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物を、サイジングダイを用いて押出成形してなる成形体。

8. ツインウォール成形体又は3層以上のウォールを有する成形体である請求項7に記載の成形体。

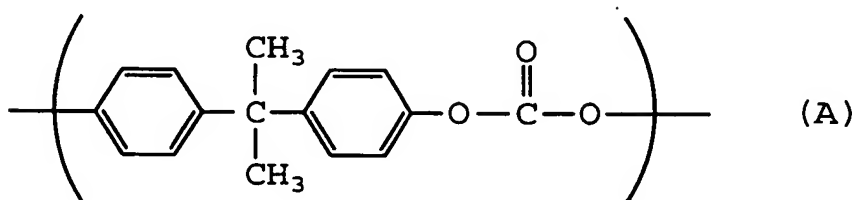
9. 成形体の表面の少なくとも一部に、被覆層を有してなる請求項7又は8に記載の成形体。

10. 他の樹脂組成物と共押出法により積層一体化されてなる請求項7ないし9のいずれか1項に記載の成形体。

11. 成形体の表面の少なくとも一部が、他の樹脂組成物よりなる被覆層を有してなり、かつ該被覆層が共押出法により積層一体化されてなる請求項7ないし10のいずれか1項に記載の成形体。

12. 他の樹脂組成物が、ポリカーボネート樹脂組成物であって、主たる繰り返し単位が下記式(A)で表され、重クロロホルムを、溶媒として測定される $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの $\delta = 7.96 \sim 8.02$ ppmに検出されるシグナル(a)及び $\delta = 8.11 \sim 8.17$ ppmに検出されるシグナル(b)の各々の積分値から算出されるポリカーボネート1g中のプロトンモル数(Pa)及

び (P b) が、下記式 (x) を満たし、粘度平均分子量が 17,000 ~ 40,000 であるポリカーボネートを主たる成分とする請求項 10 又は 11 に記載の成形体。



$$\{ (P a) + (P b) \} < 26 \quad (x)$$

(但し、(P a) 及び (P b) の単位は μ モル / g)

13. 他の樹脂組成物が、少なくとも 1 種の紫外線吸収剤を 1 ~ 25 重量部含有してなる請求項 10 又は 11 に記載の成形体。

14. 紫外線吸収剤が、トリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 13 に記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L69/00, B32B27/36, C08G64/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G64/00-64/42, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 852242 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.), 08 July, 1998 (08.07.98), Page 16, lines 8 to 34 & JP 9-87375 A Column 1, lines 2 to 22 & WO 97/11107 A1 & US 5942594 A	1-14

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 October, 2003 (15.10.03)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 69/00、B32B 27/36、C08G 64/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 64/00- 64/42、C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 852242 A1 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) 1998. 07. 08、第16頁第8-34行 & JP 9-87375 A、第1欄第2-22行 & WO 97/11107 A1&US 5942594 A	1-14

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 10. 03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456